

# フルオレンおよびカルバゾールの $S_1$ - $S_0$ 遷移の高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト) 黒田真司・上田翔也・○笠原俊二

## High-resolution Laser spectroscopy of $S_1$ - $S_0$ transition of fluorene and carbazole

(Kobe Univ.) Shinji Kuroda, Shoya Ueda, Shunji Kasahara

Rotationally-resolved high resolution fluorescence excitation spectra of the  $S_1$ - $S_0$  transition of fluorene and carbazole. Sub-Doppler excitation spectra were measured by crossing a single-mode UV laser beam perpendicularly to a collimated molecular beam. For the fluorene, 7 bands were observed and analyzed from the  $0^0_0$  band to  $0^0_0 + 1228 \text{ cm}^{-1}$  band, and their molecular constants were determined with high accuracy. Especially, we found a typical local energy shift in the  $0^0_0 + 204 \text{ cm}^{-1}$  band. For the carbazole, 3 bands were observed and analyzed from the  $0^0_0$  band to  $0^0_0 + 1122 \text{ cm}^{-1}$  band, and their molecular constants were also determined. The Zeeman broadening were also observed for the 0-0 bands up to 1.2 T to consider the excited state dynamics.

**【序】** レーザーの単色性の良さを活かした高分解能かつ高精度な分光計測手法を用いると、励起分子を電子・振動のみならず回転準位まで分離して観測することができる。回転線の帰属・解析により分子定数を高い精度で決定することにより分子構造に関する知見が得られるだけでなく、回転線の遷移周波数・強度・線幅などの異常や、電場や磁場などの外場の印加によるスペクトル変化から励起状態における状態間相互作用に関する詳細な情報を得ることも期待される。本研究ではフルオレン ( $C_{13}H_{10}$ ) およびカルバゾール ( $C_{12}H_9N$ ) について、 $S_1$ - $S_0$  遷移の高分解能スペクトルの観測ならびにその解析を行った。どちらの分子も、Yi らによって  $0^0_0$  バンド付近のバンドについて高分解能スペクトルが報告されているが、フルオレンの  $0^0_0 + 204 \text{ cm}^{-1}$  バンドは帰属が困難であると報告されている[1]。本研究では、このバンドを含むフルオレンの7つの振電バンドと構造の類似したカルバゾールの3つの振電バンドについて高分解能スペクトルを観測し、さらに一部の領域については外部磁場を印加してスペクトルの観測を行った。

**【実験】** 光源には  $Nd^{3+} : YVO_4$  レーザー(SpectraPhysics Millennia Xs)励起の単一モード波長可変色素レーザー(Coherent CR699-29, 線幅 1 MHz)の出力光を第2次高調波発生外部共振器(SpectraPhysics WavetrainSC)に入射して、単一モード紫外レーザー光(出力 30 mW, 線幅 2 MHz)を得た。試料はヒーターで加熱して蒸気として Ar ガスとともに真空中に噴出させ、スキマー( $\phi 2 \text{ mm}$ )とスリット(0.5 mm)に通すことで、並進方向の揃った分子線を得た。分子線とレーザー光を真空チャンバー内で直交させ、励起分子からの発光を光電子増倍管で検出し、高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。さらに、分子線とレーザー光の交点に設置された電磁石より 1.2 T まで磁場を印加して、スペクトルの観測を行った。絶対波数を較正するために、共振器長を安定化したエタロンの透過パターンとヨウ素のドップラーフリースペクトルを同時に測定することによって、絶対波数を  $0.0002 \text{ cm}^{-1}$  の精度で決定した。

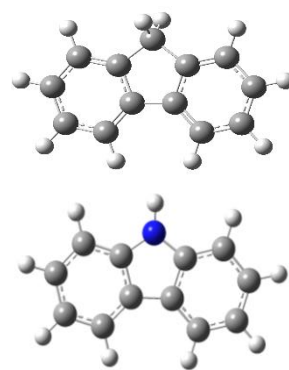


図1. フルオレン(上)  
およびカルバゾール(下)

【結果と考察】フルオレンについては、 $0_0^0$  バンドから  $0_0^0 + 1228 \text{ cm}^{-1}$  バンドまでの7つの振電バンドの高分解能スペクトルを観測した。観測された回転線の線幅はおよそ 25 MHz であった。スペクトルの形状から観測された全てのバンドは遷移モーメントの方向が  $a$  軸に平行である  $a$ -type 遷移(遷移選択則  $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$ )であることが分かった。それぞれのバンドについて回転線の帰属を行い、分子定数を精度良く決定した。例として、図 2(A)に  $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$  バンドの実測スペクトル(Obs.)と決定した分子定数から計算したスペクトル(Calc.)の全体像を、図 2(B)には一部の領域を拡大したスペクトルを示す。図 2(B)では一部の回転線位置にずれが生じていることが分かる。(図中矢印) 解析の結果、 $K_a = 0$  について  $J' = 21$  を中心としたエネルギーシフトが存在することを発見し、これを同一電子状態内にある他の振動準位との Coriolis 相互作用に起因すると考察した。この他にも  $0_0^0 + 409 \text{ cm}^{-1}$  および  $0_0^0 + 1228 \text{ cm}^{-1}$  バンドについても回転線位置の異常が見られたが、エネルギーシフトの解析までには至っていない。カルバゾールについては、 $0_0^0$  バンドから  $0_0^0 + 1122 \text{ cm}^{-1}$  バンドまでの3つの振電バンドの高分解能スペクトルを観測した。 $0_0^0$  バンドおよび  $0_0^0 + 210 \text{ cm}^{-1}$  バンドは  $b$ -type 遷移(遷移選択則  $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1$ )、 $0_0^0 + 1122 \text{ cm}^{-1}$  バンドは  $a$ -type 遷移であることが分かった。また、フルオレンとは違い、 $0_0^0 + 210 \text{ cm}^{-1}$  バンドについては回転準位の異常(エネルギーシフト)は見られなかった。どちらの分子についても、 $0_0^0$  バンドにおいて 1.2 T の磁場を印加したときの高分解能スペクトルを測定した。フルオレンでは、磁場によるスペクトルの変化は観測されなかったが、カルバゾールでは、 $J$  の値が大きい領域でわずかながら回転線の広がりが見られた。この結果を、ナフタレン等の磁場効果[2]も踏まえて考察する。

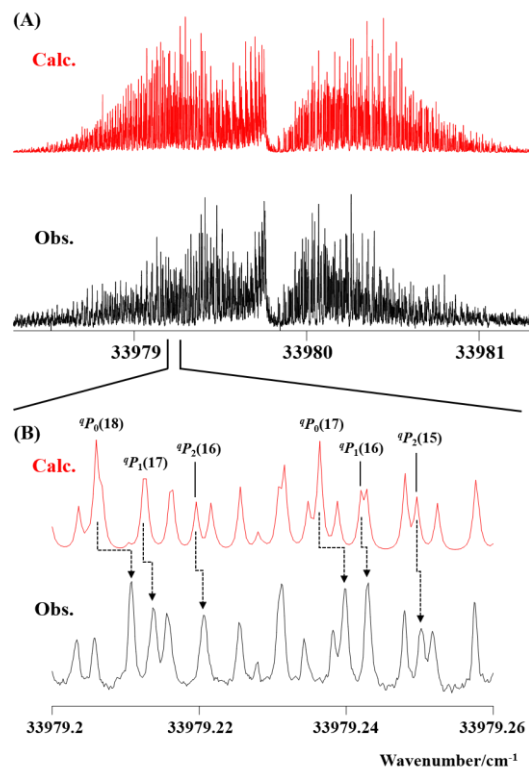


図 2. フルオレン  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移  $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$  バンドの高分解能スペクトル。(A)は全体像、(B)は一部の領域を拡大したスペクトル。

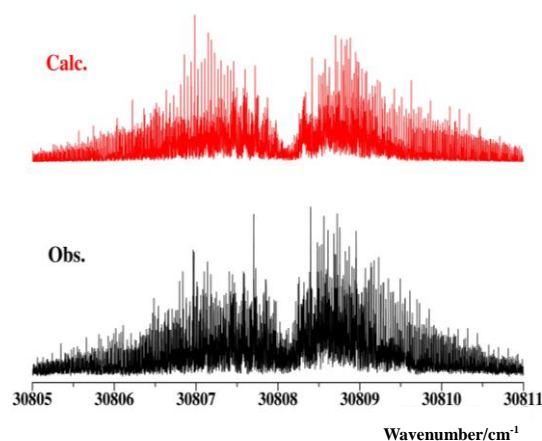


図 3. カルバゾール  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移  $0_0^0$  バンドの高分解能スペクトル。(図 2 と比べて横軸の範囲は 2 倍)

[1] J. T. Yi, L. Alvarez-Valtierra, and D. W. Pratt, J. Chem. Phys. **124**, 244302 (2006)

[2] M. Okubo, J. Wang, M. Baba, M. Misono, S. Kasahara, and H. Katô, J. Chem. Phys. **122**, 1 (2005)